

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070743

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

(21)Application number : 05-217214

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1993

(72)Inventor : TAGA NAOAKI

KIDA OTOJIRO

SUZUKI SUSUMU

(54) ULTRAVIOLET-RAY CUT FILM, FILM FORMING TARGET AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively provide a transparent thin film capable of forming the film at a high speed over a wide area and having stable UV-rays cut characteristics by pressing a powdery mixture of Ce with Ti by high pressure in a non-oxidizing atmosphere, then firing it.

CONSTITUTION: A sputtering target is constituted of cerium, titanium and oxygen. The production of the target is carried out by pressing the powdery mixture of a powder composed of Ce and/or CeOX ( $0 < X \leq 2$ ) with a powder composed of Ti and/or TiOY ( $0 < Y \leq 2$ ) at high pressure in the non-oxidizing atmosphere and then firing it. The target contains 10-90mol% Ce component and 90-10mol% Ti component and has  $\leq 100000 \Omega \cdot \text{cm}$  volume resistivity. As a result, the film can be formed by DC sputtering due to the electrical conductivity possessed by Ti component in the target.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the target for sputtering characterized by calcinating after carrying out the high-pressure press of the mixed powder with the powder which consists of the powder which consists of Ce and/or CeO<sub>x</sub> ( $0 < x \leq 2$ ), Ti, and/or TiO<sub>y</sub> in the manufacture approach of the target for sputtering constituted by a cerium (Ce), titanium (Ti), and oxygen (O) ( $0 < y \leq 2$ ) in a non-oxidizing atmosphere.

[Claim 2] The sputtering target with which a cerium component is characterized by the volume resistivity of a 90 mol %-10 mol % implication and a target being 100000 or less ohm-cm about a titanium component to ten-mol % - 90-mol % in the target for sputtering constituted by a cerium (Ce), titanium (Ti), and oxygen (O).

[Claim 3] Ultraviolet-rays cut film characterized by forming membranes by the DC-sputtering method using the sputtering target of claim 2.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the target for membrane formation and its manufacture approach of the oxide transperence thin film which has UV cut property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, although the cut of ultraviolet rays has been made by spreading of ultraviolet-rays cut presentation glass or an ultraviolet ray absorbent addition organic coating, and thin film-ization by sputtering and vacuum deposition of the ultraviolet absorption material itself, it has the following problems, respectively. the case where ultraviolet-rays cut presentation glass is used -- the usual glass presentation --  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{FeO}$ , or  $\text{TiO}_2$  etc. -- it adds and creates. However, since it is necessary to change from the presentation of glass and the time and effort for it is taken when creating this glass, it becomes cost quantity. Moreover, when using an ultraviolet ray absorbent addition organic coating, a problem is in adhesion with glass and peeling, MEKURE, etc. of a paint film tend to happen. Moreover, if it is used in an elevated-temperature ambient atmosphere, it will be easy to discolor a paint film.

[0003] Furthermore, it is difficult to make the homogeneous film which does not have spots in a large area. Membrane formation of the ultraviolet absorption material itself according to sputtering on the other hand is  $\text{CeO}_2$  by RF sputtering. The film ingredient which had a high ultraviolet-rays cut property in DC (direct current) sputtering advantageous to large-area-izing although it had succeeded by the film etc. (JP,1-58267,B) ( $\text{CeO}_2$  film etc.) In case membranes are formed, it is not put in practical use by stable membrane formation being impossible. Moreover, although reactive sputtering in the inside of an oxygen ambient atmosphere is also considered using the target of Ce metal, it is difficult for Ce metal to tend [ very ] to oxidize and to use as a target. That is, the product which gave the homogeneous ultraviolet-rays cut property at present to large areas, such as a windowpane, is not obtained by the low price.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is conventional  $\text{CeO}_2$ . The above-mentioned fault which the target had is solved and it aims at offering the ultraviolet-rays cut film formed using the sputtering target, its manufacture approach, and this sputtering target for thin films with the high ultraviolet-rays cut property of a Ce-Ti-O system by DC sputtering in which large area membrane formation is possible.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the manufacture approach of the target for sputtering characterized by calcinating, after carrying out the high-pressure press of the mixed powder with the powder which consists of the powder which consists of Ce and/or  $\text{CeO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ), Ti, and/or  $\text{TiO}_y$  in the manufacture approach of the target for sputtering constituted by a cerium (Ce), titanium (Ti), and oxygen (O) ( $0 < y \leq 2$ ) in a non-oxidizing atmosphere.

[0006] This invention offers the ultraviolet-rays cut film characterized by forming a cerium component by the DC-sputtering method again using the sputtering target and this sputtering target which are

characterized by the volume resistivity of a 90 mol %-10 mol % implication and a target being 100000 or less ohm-cm about a titanium component to ten-mol % - 90-mol % in the target for sputtering constituted by a cerium (Ce), titanium (Ti), and oxygen (O).

[0007] In case the transparence thin film of a Ce-Ti-O system known as an ultraviolet absorption ingredient is obtained, by including in a target the titanite-acid ghost ( $\text{TiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )) and metal titanium in which conductivity is shown as one titanium component, the sputtering target of this invention attains conductor-ization of the target itself, and even if the DC sputtering method advantageous to large-area-izing is used for it, it can be formed to stability.

[0008] The sputtering target of this invention is constituted by a cerium, titanium, and oxygen, and Ce component which consists of Ce and/or  $\text{CeO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) receives to ten-mol % - 90-mol%. Containing is desirable. Ti component which consists of Ti and/or  $\text{TiO}_y$  ( $0 < y \leq 2$ ) -- 90-mol % - ten-mol % -- especially -- Ce component -- 50-mol % - 80-mol % -- receiving -- Ti component -- 50-mol % - 20-mol % -- the volume resistivity of the target itself is also desirable also especially from the point that membrane formation stabilized low can be performed at the same time the film in which the ultraviolet-rays cut engine performance with transparently high in a light region containing is shown is obtained.

[0009] However, even if a part of Ti in a target oxidizes and it has become  $\text{TiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )  $\text{CeO}_2$  Even if a part returns and it has become  $\text{CeO}_{2-z}$  ( $0 \leq z < 2$ ) Even if it forms the multiple oxide of Ti and Ce, the ratio of Ti component and Ce component is in the above-mentioned range, if the volume resistivity of a target is 100000 or less ohm-cm, by DC spatter, it is stabilized and the target thin film can be obtained. Moreover, DC sputtering can be carried out to stability as bulk density is 90% or more.

[0010] Using the target of this invention, if sputtering is carried out to Ar in the mixed ambient atmosphere of oxygen in the vacuum of  $1 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-4}$  Torr extent, the uniform film can be formed. The target of this invention has high conductivity, moreover, during a spatter, also by scaling of a target, since a conductive fall is very small, even if a DC-sputtering method is used for it, can be formed, and can form the uniform film over a large area at high speed. Of course, the target of this invention can form the same film using a RF (RF) sputtering system.

[0011] The target of this invention can be created by the following approaches. For example, the target of this invention is formed of what the mixed powder of Metal Ti and cerium oxide is calcinated in a vacuum and the non-oxidizing atmosphere of the inert gas middle class after [ the inside of a non-oxidizing atmosphere ] elevated-temperature-high-pressure-pressing or high-pressure pressing, or is done for reduction processing in reducing atmosphere after baking in an oxidizing atmosphere (in this case,  $\text{TiO}_2$  may be used as a titanium component). In this case, when reduction of a cerium oxide progresses too much and the cerium of metal deposits, by carrying out baking processing on conditions 200 degrees C or less among atmospheric air, as for a metal cerium, oxidation fully advances, and the worries about aging at the time of the target use by oxidation of a metal cerium are suppressed to the minimum.

[0012] Moreover, 0.05-40 micrometers is suitable for the powder particle size at the time of target manufacture. In addition, iron, aluminum, magnesium, calcium, an yttrium, manganese, and hydrogen may also be included in the above-mentioned target a total of 3 or less % of the weight, and since carbon serves as  $\text{CO}_2$  and disappears during membrane formation, carbon may be included 10 or less % of the weight. Furthermore, the same effectiveness is shown even if it mixes the copper of impurity extent, vanadium, cobalt, a rhodium, iridium, etc. in the target of this invention. However, from a viewpoint of the transparency and the ultraviolet-rays cut property in a light field, little way of these contaminants is desirable.

[0013]

[Function] It is  $\text{TiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) in which Ti component in a target has Ti and conductivity in the target of this invention, and  $\text{TiO}_2$  insulating. It exists in a form, and the Ti component itself becomes a matrix by the presentation ratio, or conductivity is given to a target in the form where Ti component is connected in Ce component matrix, and DC sputtering is made possible. Although the part of the inside where Ti exists in a front face by the spatter in the inside of an oxygen ambient atmosphere oxidizes, having this oxide mist beam conductivity is known, and the conductive fall by scaling is still smaller. Consequently,

the obtained target has the high conductivity suitable for DC sputtering, and realizes stable membrane formation.

[0014]

[Example]

CeO<sub>2</sub> of the [example 1] mean particle diameter of 40 micrometers, Ti powder of 99.9% of purity and mean particle diameter of 10 micrometers, and 99.99% of purity Powder was blended so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 90:10, the tumbling mill which consists of a pot made of nylon and a ball made of nylon was used, and wet blending was carried out through the acetone.

[0015] It dried under reduced pressure, the dry matter except an acetone was cracked, heating the obtained slurry at about 60 degrees C, and the powder-like constituent for ceramic manufacture was obtained. This constituent was enclosed so that it might become thickness uniform in the mold of 100mmphi, the planar pressure of 100kg/cm<sup>2</sup> and the burning temperature of 1450 degrees C performed the hotpress in the inside of argon atmosphere on the conditions of maintenance for 1 hour, and the precise compound ceramic (metal is included in part) sintered compact was obtained.

[0016] the relative bulk density of this sintered compact -- Archimedes -- it asked by law, then, the 5mmx5mmx50mm test piece was cut down from this sintered compact, and the volume resistivity was measured with the four probe method. Moreover, the disk with 5mm [ in thickness ] and an outer diameter [ phi ] of 100mm was cut down, on the copper back up plate with an outer-diameter 120mmphi and a thickness of 10mm, the metal indium was used, bonding was performed, and the sputtering target was obtained from the obtained sintered compact.

[0017] This target is set on the cathode of a magnetron DC sputtering system, the soda lime glass substrate of 3mm thickness fully washed by approaches, such as polish, is put in in a vacuum chamber, and it exhausts to 1x10 to 6 or less Torrs with cryopump. Next, Ar and O<sub>2</sub> Mixed gas is introduced in a vacuum, and it adjusts so that the pressure may be set to 5.0x10<sup>-3</sup>Torr. It is 2.5W/cm<sup>2</sup> to a target in this condition. Power was impressed, the pre sputter was performed for 10 minutes, and about 1000Å of oxide films was formed.

[0018] In the [example 2] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 30:70, and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0019] In the [example 3] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 40:60, and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0020] In the [example 4] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 50:50, and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0021] In the [example 5] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 60:40, and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0022] In the [example 6] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 80:20, and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0023] In the [example 7] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 90:10, and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0024] In the [example 8] example 1, the target which was mixed so that it might become the mole ratio of Ti:Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 66.7:33.3, titanium component:cerium component = 1:1 [ i.e., ], and carried out sinter molding of the target raw material with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0025] In the [example 1 of comparison] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of Ti:CeO<sub>2</sub> = 5:95, and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0026] In the [example 2 of comparison] example 1, the target which mixed the target raw material so that it might become the mole ratio of  $\text{Ti}:\text{CeO}_2 = 95:5$ , and carried out sinter molding with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0027] In the [example 3 of comparison] example 1, the target which carried out sinter molding of the powder (Ti, 100%) of Ti metal with the hotpress as a target raw material was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0028] It sets in the [example 4 of comparison] example 1, and is  $\text{CeO}_2$  as a target raw material. The target which carried out sinter molding of the powder ( $\text{CeO}_2$ , 99.9%) with the hotpress was used, and also membranes were formed like the example 1.

[0029] In the [example 5 of comparison] example 1, a target raw material is mixed so that it may become the mole ratio of  $\text{Ti}:\text{CeO}_2 = 50:50$ , and it is ordinary pressure sintering (1450 degrees C) after shaping and in atmospheric air by metal mold. The fabricated target was used and also membranes were formed like the example 1.

[0030] These operation results were shown in Table 1. Table 1 expresses the configuration of the raw material of the various targets of this invention, bulk density, and a volume resistivity. It is shown in accordance with some examples at the time of creating the target which becomes coincidence from other raw material percentage as reference. Moreover, the discharge property at the time of carrying out DC sputter and the ultraviolet-rays cut property of the obtained film were evaluated and expressed to Table 1 about each target. However, by DC sputter, since the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison were not able to carry out stable membrane formation, they described the (ultraviolet-rays UV) cut property of the film which performed RF sputtering and formed membranes.

[0031] Here, discharge stability expressed with x the case where the between plasma by 1 hour was not stabilized in the case where DC plasma was stable for 1 hour or more, it was stabilized, and membrane formation is completed when O and DC plasma are not able to be built. Moreover, the (ultraviolet-rays UV) cut property evaluated the permeability of 350nm ultraviolet radiation, and expressed with x the case where there were \*\* and 15% or more of transparency about some which exceed 10% for that from which permeability becomes 10% or less after membrane formation of 1000Å of thickness at O and 15% or less. However, any case is comparing on the conditions from which the permeability in a light field becomes 80% or more.

[0032]

[Table 1]

		ターゲット原料		体積抵抗	高密度	放電 特性	UVカット 特性
		Ti mol%	CeO <sub>2</sub> mol%	$\Omega \cdot \text{cm}$	%		
実 施 例	1	10.0	90.0	17400	91	○	△
	2	30.0	70.0	187.3	94	○	○
	3	40.0	60.0	62.1	96	○	○
	4	50.0	50.0	1.2	97	○	○
	5	60.0	40.0	0.3	98	○	○
	6	80.0	20.0	0.05	99	○	△
	7	90.0	10.0	$1 \times 10^{-3}$	99	○	△
	8	50.0	50.0	1.3	97	○	○
比 較 例	1	5.0	95.0	1M以上	90	×	△
	2	95.0	5.0	$1 \times 10^{-4}$	99	○	×
	3	100	0.0	$7 \times 10^{-5}$	99	○	×
	4	0.0	100	1M以上	88	×	△
	5	50.0	50.0	1M以上	88	×	○
実施例8では用いたCe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> をCeO <sub>2</sub> に換算した値で表記した。							

[0033] As shown in Table 1, a volume resistivity is 100000 or less ohm-cm, and bulk density is also 90% or more, and each of targets of this invention and targets of the examples 2 and 3 of a comparison was suitable for carrying out DC sputtering to stability. Moreover, although the film in which a high ultraviolet-rays cut property is shown was able to be formed to stability by DC sputtering when the target of this invention was used, the membranous ultraviolet-rays cut property of having been obtained in the case of the examples 2 and 3 of a comparison became evaluation of x.

[0034] As mentioned above, when membranes were formed using the target for sputtering of this invention, it became clear that the transparence thin film in which a high ultraviolet-rays cut property is shown was obtained to stability by DC sputtering. Moreover, even when membranes are formed by RF sputtering using the sputtering target of these this inventions, it is CeO<sub>2</sub> as a start raw material. It is Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to instead of. Also when it was used (example 8), all were stabilized by discharge nature and it checked that the film showed the same property.

[0035]



[Effect of the Invention] By using the target of this invention, the transparent membrane which shows a high ultraviolet-rays cut property can be obtained. It becomes possible to form membranes by DC sputtering by the conductivity which the titanium component in a target has especially, a large area is covered, and the transparence thin film in which an ultraviolet-rays cut property is shown stably at high speed can be offered cheaply.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70743

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 14/34

識別記号

庁内整理番号

A 8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-217214

(22)出願日 平成5年(1993)9月1日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 多賀 直昭

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 木田 音次郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 鈴木 すすむ

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 紫外線カット膜とその成膜用ターゲットおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】セリウム成分が10モル%~90モル%に対して、チタン成分を90モル%~10モル%含み、ターゲットの体積抵抗が100000Ω・cm以下であるスパッタリングターゲットとその製造方法および該ターゲットを用いて成膜される紫外線カット膜。

【効果】DCスパッタリングで成膜することが可能となり、大面積にわたり、高速で安定的に紫外線カット特性を示す透明薄膜を安価に提供できる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】セリウム（Ce）とチタン（Ti）と酸素（O）によって構成されるスパッタリング用ターゲットの製造方法において、Ceおよび／または $CeO_x$ （ $0 < x \leq 2$ ）からなる粉末とTiおよび／または $TiO_y$ （ $0 < y \leq 2$ ）からなる粉末との混合粉末を非酸化性雰囲気中で高圧プレスした後、焼成することを特徴とするスパッタリング用ターゲットの製造方法。

【請求項2】セリウム（Ce）とチタン（Ti）と酸素（O）によって構成されるスパッタリング用ターゲットにおいて、セリウム成分が10モル%～90モル%に対して、チタン成分を90モル%～10モル%含み、ターゲットの体積抵抗が $100000\Omega \cdot cm$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項3】請求項2のスパッタリングターゲットを用いて直流スパッタリング法により成膜されることを特徴とする紫外線カット膜。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、UVカット特性を有する酸化物透明薄膜の成膜用ターゲットおよびその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】一般に紫外線のカットは、紫外線カット組成ガラスや紫外線吸収剤添加有機塗料の塗布、紫外線吸収材自体のスパッタリングや真空蒸着による薄膜化によってなされてきたが、それぞれ、次のような問題を有している。紫外線カット組成ガラスを使用する場合は、通常のガラス組成に $CeO_2$ 、 $FeO$ 、あるいは $TiO_2$ 等を添加して作成する。しかし、このガラスを作成する場合、ガラスの組成から変える必要があり、そのための手間がかかることから、コスト高になる。また、紫外線吸収剤添加有機塗料を使用する場合、ガラスとの密着性に問題があり、塗膜の剥がれやメクレ等が起こりやすい。また、高温雰囲気で使用すると塗膜が変色しやすい。

【0003】さらに、大面積に斑のない均質な膜を作ることは難しい。一方、スパッタリングによる紫外線吸収材自体の成膜はRFスパッタリングでは $CeO_2$ 膜等で成功しているが（特公平1-58267号公報）、大面積化に有利なDC（直流）スパッタリングでは、高い紫外線カット特性をもった膜材料（ $CeO_2$ 膜等）を成膜する際に、安定な成膜が不可能で実用化されていない。また、Ce金属のターゲットを用いて酸素雰囲気中での反応性スパッタリングも考えられるが、Ce金属が非常に酸化しやすく、ターゲットとして用いる事は困難である。すなわち、現時点では窓ガラスなどの大面積に均質な紫外線カット特性をもたせた製品は低価格では得られていない。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の $CeO_2$ ターゲットが有していた前述の欠点を解決するものであり、大面積成膜が可能な直流スパッタリングでCe-Ti-O系の高い紫外線カット特性を有した薄膜用のスパッタリングターゲットとその製造方法および該スパッタリングターゲットを用いて成膜される紫外線カット膜を提供することを目的とする。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、セリウム（Ce）とチタン（Ti）と酸素（O）によって構成されるスパッタリング用ターゲットの製造方法において、Ceおよび／または $CeO_x$ （ $0 < x \leq 2$ ）からなる粉末とTiおよび／または $TiO_y$ （ $0 < y \leq 2$ ）からなる粉末との混合粉末を非酸化性雰囲気中で高圧プレスした後、焼成することを特徴とするスパッタリング用ターゲットの製造方法を提供する。

【0006】本発明は、また、セリウム（Ce）とチタン（Ti）と酸素（O）によって構成されるスパッタリング用ターゲットにおいて、セリウム成分が10モル%～90モル%に対して、チタン成分を90モル%～10モル%含み、ターゲットの体積抵抗が $100000\Omega \cdot cm$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲットおよび該スパッタリングターゲットを用いて直流スパッタリング法により成膜されることを特徴とする紫外線カット膜を提供する。

【0007】本発明のスパッタリングターゲットは、紫外線吸収材料として知られているCe-Ti-O系の透明薄膜を得る際に、一方のチタン成分として導電性を示すチタン酸化物（ $TiO_x$ （ $0 < x < 2$ ））とメタルチタンをターゲット中に含むことにより、ターゲット自体の導電体化を達成し、大面積化に有利なDCスパッタリング法を用いても安定に成膜することができるものである。

【0008】本発明のスパッタリングターゲットは、セリウムとチタンと酸素によって構成され、Ceおよび／または $CeO_x$ （ $0 < x \leq 2$ ）からなるCe成分が10モル%～90モル%に対して、Tiおよび／または $TiO_y$ （ $0 < y \leq 2$ ）からなるTi成分を90モル%～10モル%含むことが好ましく、特にCe成分を50モル%～80モル%に対してTi成分を50モル%～20モル%含むことが、可視光域で透明でかつ高い紫外線カット性能を示す膜が得られると同時に、ターゲット自体の体積抵抗も低く安定した成膜を行えるという点からも特に好ましい。

【0009】ただし、ターゲット中のTiの一部が酸化して $TiO_x$ （ $0 < x \leq 2$ ）となっても、 $CeO_2$ の一部が還元して $CeO_{2-z}$ （ $0 \leq z < 2$ ）となっても、TiとCeの複酸化物を形成していてもTi成分とCe成分の比が上記の範囲にあり、ターゲットの体積抵抗が $100000\Omega \cdot cm$ 以下であれば、目的の薄膜

をDCスパッタによって安定して得ることができる。また、嵩密度が90%以上であるとDCスパッタリングを安定に行うことができる。

【0010】本発明のターゲットを用いて、Arと酸素の混合雰囲気中で $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torr程度の真空中でスパッタリングすると均一な膜を成膜できる。本発明のターゲットは、高い導電性を持ち、しかもスパッタ中にターゲットの表面酸化によっても導電性の低下は非常に小さいため、直流スパッタリング法を用いても成膜でき、大面積にわたり均一な膜を高速で成膜することができる。もちろん、本発明のターゲットは、高周波(RF)スパッタリング装置を用いて同様の膜を成膜できる。

【0011】本発明のターゲットは、次のような方法で作成できる。例えば金属Tiと酸化セリウムの混合粉末を非酸化性雰囲気中で高温高压プレス、あるいは高压プレスした後に真空中や不活性ガス中等の非酸化雰囲気中で焼成する、または酸化雰囲気中で焼成後に還元雰囲気中で還元処理する(この場合はチタン成分としては $TiO_2$ を使用してもよい)ことにより、本発明のターゲットが形成される。この際にセリウム酸化物の還元が進みすぎ、金属のセリウムが析出した場合には、大気中200℃以下の条件でベーキング処理することによって金属セリウムは十分に酸化が進行し、金属セリウムの酸化によるターゲット使用時の経時変化の心配は最小限に抑えられる。

【0012】また、ターゲット製作時の粉末粒径は0.05~40  $\mu m$ が適当である。なお、前述のターゲットに鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、イットリウム、マンガン、水素を総計3重量%以下含んでもよく、炭素は成膜中に $CO_2$ となって消えてしまうので、炭素は10重量%以下含んでもよい。さらに、本発明のターゲットに不純物程度の銅、バナジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム等を混入しても同様の効果を示す。しかし、可視光領域での透明性と紫外線カット特性という観点からは、これらの混入物は少ないほうが望ましい。

#### 【0013】

【作用】本発明のターゲットにおいて、ターゲット中のTi成分はTiおよび導電性を有する $TiO_x$  ( $0 < x < 2$ )と絶縁性の $TiO_2$ の形で存在し、組成比によってTi成分自体がマトリックスになったり、Ce成分マトリックス中にTi成分がつながる形でターゲットに導電性をもたせて直流スパッタリングを可能にしている。さらにTiは酸素雰囲気中でスパッタによって表面に存在する内の一部が酸化するが、この酸化物もやはり導電性をもつことが知られており、表面酸化による導電性の低下は小さい。この結果、得られたターゲットは直流スパッタリングに適した高導電性を有し、安定した成膜を実現する。

#### 【0014】

##### 【実施例】

【実施例1】平均粒径40  $\mu m$ 、純度99.9%のTi粉末と平均粒径10  $\mu m$ 、純度99.99%の $CeO_2$ 粉末を $Ti : CeO_2 = 90 : 10$ のモル比になるように配合し、ナイロン製ポットとナイロン製ボールからなる回転ミルを使用し、アセトン媒体として湿式混合した。

【0015】得られたスラリーを約60℃に加熱しつつ減圧下で乾燥してアセトンを除いた乾燥物を解砕し、粉末状のセラミックス製造用組成物を得た。この組成物を100mm  $\phi$ のモールドの中に均一な厚みになるように封入し、面圧100  $kg/cm^2$ 、焼成温度1450℃で1時間保持という条件でアルゴン雰囲気中でのホットプレスを行い、緻密な複合セラミックス(一部メタルを含む)焼結体を得た。

【0016】この焼結体の嵩比重をアルキメデス法によって求め、次にこの焼結体から5mm  $\times$  5mm  $\times$  50mmの試験片を切り出して、体積抵抗を四端子法によって測定した。また、得られた焼結体から、厚さ5mm、外径100mm  $\phi$ の円板を切り出し、外径120mm  $\phi$ 、厚さ10mmの銅製のバックングプレートの上に金属インジウムを用いてボンディングを行いスパッタリングターゲットを得た。

【0017】このターゲットをマグネトロンDCスパッタ装置の陰極上にセットし、研磨などの方法で十分に洗浄した3mm厚のソーダライムガラス基板を真空チャンバー内にいれ、クライオポンプで $1 \times 10^{-6}$  Torr以下まで排気する。次にArと $O_2$ の混合ガスを真空内に導入し、その圧力が $5.0 \times 10^{-3}$  Torrになるように調整する。この状態でターゲットに5W/ $cm^2$ のパワーを印加し、10分間プレススパッタを行い、酸化膜を約1000Å成膜した。

【0018】【実施例2】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 30 : 70$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0019】【実施例3】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 40 : 60$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0020】【実施例4】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 50 : 50$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0021】【実施例5】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 60 : 40$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0022】【実施例6】実施例1において、ターゲット

ト原料を $Ti : CeO_2 = 80 : 20$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0023】【実施例7】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 90 : 10$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0024】【実施例8】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : Ce_2O_3 = 66.7 : 33.3$ のモル比、つまりチタン成分：セリウム成分＝1：1になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0025】【比較例1】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 5 : 95$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0026】【比較例2】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 95 : 5$ のモル比になるように混合してホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0027】【比較例3】実施例1において、ターゲット原料としてTi金属の粉末(Ti、100%)をホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0028】【比較例4】実施例1において、ターゲット原料として $CeO_2$ の粉末( $CeO_2$ 、99.9%)をホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0029】【比較例5】実施例1において、ターゲット原料を $Ti : CeO_2 = 50 : 50$ のモル比になるように混合して金型によって成形後、大気中での常圧焼結(1450℃)によって成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0030】これらの実施結果を表1に示した。表1は本発明の各種ターゲットの原料の構成と嵩密度、体積抵抗を表している。同時に、参考として他の原料構成比からなるターゲットを作成した場合のいくつかの例をあわせて示す。また、表1には各ターゲットについてDCスパッタしようとした場合の放電特性と、得られた膜の紫外線カット特性を評価して表した。ただし、比較例1と比較例2は、DCスパッタでは安定な成膜を実施できなかったためにRFスパッタリングを行って成膜した膜の紫外線(UV)カット特性を記した。

【0031】ここで、放電安定性とは、DCプラズマが1時間以上安定しており、安定して成膜ができた場合を○、DCプラズマをたてることができなかった場合あるいは1時間までの間プラズマが安定しなかった場合を×で表した。また、紫外線(UV)カット特性とは350nmの紫外光の透過性を評価したものであり、膜厚1000Åの成膜後に透過率が10%以下になるものを○、15%以下で10%を超えるものを△、15%以上の透過がある場合を×で表した。ただし、いずれの場合でも、可視光領域での透過率が80%以上になる条件と比較している。

【0032】

【表1】

		ターゲット原料		体積抵抗	高密度	放電 特性	UVカット 特性
		Ti mol%	CeO <sub>2</sub> mol%	Ω・cm	%		
実 施 例	1	10.0	90.0	17400	91	○	△
	2	30.0	70.0	187.3	94	○	○
	3	40.0	60.0	62.1	96	○	○
	4	50.0	50.0	1.2	97	○	○
	5	60.0	40.0	0.3	98	○	○
	6	80.0	20.0	0.05	99	○	△
	7	90.0	10.0	1×10 <sup>-3</sup>	99	○	△
	8	50.0	50.0	1.3	97	○	○
比 較 例	1	5.0	95.0	1M以上	90	×	△
	2	95.0	5.0	1×10 <sup>-4</sup>	99	○	×
	3	100	0.0	7×10 <sup>-5</sup>	99	○	×
	4	0.0	100	1M以上	88	×	△
	5	50.0	50.0	1M以上	88	×	○
実施例8では用いたCe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> をCeO <sub>2</sub> に換算した値で表記した。							

【0033】表1に示すように、本発明のターゲットと比較例2、3のターゲットはいずれも体積抵抗が100000Ω・cm以下でありかつ高密度も90%以上であり、DCスパッタリングを安定に行うのに適していた。また、本発明のターゲットを用いた場合は、高い紫外線カット特性を示す膜をDCスパッタリングによって安定に成膜することができたが、比較例2、3の場合は、得られた膜の紫外線カット特性は×の評価となった。

【0034】以上より、本発明のスパッタリング用ターゲットを用いて成膜した場合は、DCスパッタリングによって、高い紫外線カット特性を示す透明薄膜を安定に得ることが判明した。また、これら本発明のスパッタリ

ングターゲットを用いてRFスパッタリングで成膜した場合でも、出発原料としてCeO<sub>2</sub>のかわりにCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した場合にも（実施例8）、いずれも放電性は安定し、膜は同様の特性を示すことを確認した。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明のターゲットを用いることにより、高い紫外線カット特性を示す透明膜を得ることができる。特にターゲット中のチタン成分の持つ導電性によってDCスパッタリングで成膜する事が可能となり、大面積にわたり、高速で安定的に紫外線カット特性を示す透明薄膜を安価に提供できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**